

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-65433

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 D 5/14

識別記号

P Q L

庁内整理番号

6904-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-201546

(22)出願日 平成3年(1991)5月10日

(31)優先権主張番号 特願平2-122100

(32)優先日 平2(1990)5月11日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平2-309521

(32)優先日 平2(1990)11月15日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000129404

鈴木総業株式会社

静岡県清水市宮加三789番地

(72)発明者 中西 幹育

静岡県富士市天間1461の47

(72)発明者 今井 高志

静岡県清水市天王南4-18 岡村アパート

(74)代理人 弁理士 東山 喬彦

(54)【発明の名称】 水生生物の付着防止材料

(57)【要約】

【構成】本発明は海洋汚染の心配がない水生生物の付着防止材料の開発をすることを目的としてなされたものであって、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸マグネシウム等の海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩を塗料成分の一部として含有し、もしくは併せて他の忌避剤を含有して成ることを特徴とする。

【効果】従来、水生生物の忌避剤として使用されていたものとの比較テストにおいて、本発明の種々の実施例塗料はこれらに比べて顕著な忌避効果が確認された。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩を塗料成分の一部として含有することを特徴とする水生生物の付着防止材料。

【請求項2】 海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩及び他の忌避剤を塗料成分の一部として含有することを特徴とする水生生物の付着防止材料。

【請求項3】 前記海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩は塩化ナトリウムであることを特徴とする請求項1または2記載の水生生物の付着防止材料。

【請求項4】 前記海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩は塩化カリウムであることを特徴とする請求項1または2記載の水生生物の付着防止材料。

【請求項5】 前記海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩は硫酸マグネシウムであることを特徴とする請求項1または2記載の水生生物の付着防止材料。

【請求項6】 前記海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩及び／又は忌避剤をオイル成分で被覆したものを塗料成分の一部として含有することを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の水生生物の付着防止材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【産業上の利用分野】本発明は船底、港湾施設、生簀等への海藻、フジツボ、イガイ等の水生生物の付着を防止する材料に関するものである。

【0002】

【発明の背景】船舶や各種港湾施設、あるいは漁網、生簀等の漁獲施設等、海水に曝されているものには各種海藻、フジツボ、イガイ等が付着棲息し、これら施設等の機能低下や耐久性の劣化をもたらしている。このため従来から船底に塗布してこれら水生生物の付着を防止する塗料が開発されている。しかしながらそれらによる水生生物の防除効果は必ずしも満足のゆくものが得られておらず、加えてこれらの塗料の多くは錫化合物を含有していることから、これらが溶出拡散することによる周辺の海洋並びに海棲生物への汚染も指摘されつつある。

【0003】本発明者はこのような背景から、いわゆる海洋汚染の危険が少なく且つ十分に優れた水生生物の付着防止効果が得られる物質の開発を試みてきている。即ちこの種の水生生物の付着を防止する原理的究明を試みた結果、おそらくその対策としては、水生生物が接近を試みないような物質による抗菌性を利用し、ないしは無機化合物による電気化学的性質を利用した忌避作用を得ること、更には付着しようとする表面の性状改善により付着し難いものとする、これらの点に解決の糸口があろうと具体的手法の開発を試み、既に、特開平2-5

3876号公報、特開平2-53877号公報、特開平2-53878号公報、特開平2-53879号公報等に開示したとおりの成果を挙げてきている。

【0004】しかしながら、本発明者は、これらの公報に開示した物質より、さらに十分に優れた付着防止効果が得られる物質が身近にあるのではないかと模索を続け、水生生物の基本的棲息環境に直結した条件にも解決の糸口があろうとの推測のもとに研究を続けてきた。

【0005】

10 【開発を試みた技術的事項】本発明はこのような研究の結果なされたものであって、海水中の水生生物の生理現象は海水に溶存している化学物質が一定量のもとにおいて維持でき、この化学物質の量が変化すれば生理現象に支障をきたすため、水生生物がそのような環境を忌避するであろうという考えに基づいてなされた水生生物の付着防止材料の開発を試みたものである。

【0006】

【発明の構成】

20 【目的達成の手段】即ち本出願に係る第一の発明たる水生生物の付着防止材料は、海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩を塗料成分の一部として含有することを特徴として成るものである。

【0007】また本出願に係る第二の発明たる水生生物の付着防止材料は、海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩及び他の忌避剤を塗料成分の一部として含有することを特徴として成るものである。

30 【0008】更にまた本出願に係る第三の発明たる水生生物の付着防止材料は、前記要件に加えて前記海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩は塩化ナトリウムであることを特徴として成るものである。

【0009】更にまた本出願に係る第四の発明たる水生生物の付着防止材料は、前記要件に加えて前記海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩は塩化カリウムであることを特徴として成るものである。

【0010】更にまた本出願に係る第五の発明たる水生生物の付着防止材料は、前記要件に加えて前記海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩は硫酸マグネシウムであることを特徴として成るものである。

40 【0011】更にまた本出願に係る第六の発明たる水生生物の付着防止材料は、前記要件に加えて前記海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩及び／又は忌避剤をオイル成分で被覆したものを塗料成分の一部として含有することを特徴とするものである。これら発明により前記目的を達成せんとするものである。

50 【0012】以下これら発明について具体的に説明する。まず本発明の特徴的構成である海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩について説明する。海水中にはナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン及びカリウムイオンなどの陽イオン、また塩素イオン、硫酸イオン、炭酸水素イオン及び臭素イ

オンなどの陰イオンが溶存しているが、これら陽イオンと陰イオンとの組合せから成る例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸マグネシウム等の塩が本発明に適用できる。

【0013】またこれら塩とともに塗料中に含有させることができる忌避剤とは、錫及び錫化合物より比較的毒性の低い銅及び銅化合物などの金属単体ないしその化合物を初めとして、近年その忌避効果が認められつつあるユーカリ油（シネオール、ユーカリプトル）、タンニン、タンニン酸、サポニンなど、またその刺激性ないし覚醒作用により忌避効果を示す山葵、唐辛子（粉末エキス）、カフェインなど、更にタンパク質等の分解作用により忌避効果を発揮するリパーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ等の酵素物質、このほかニコチン、ニコチン酸などの毒素、アロエエキス、プロポリス等の傷治療物質、サリチル酸Na、リモネン、チタン酸バリウム、アミノ変性シリコンオイル、酸化亜鉛と二酸化チタンと水との緊密結合粒子等が挙げられる。

【0014】次に上述の塩や忌避剤を混入する塗料については、通常の船底防汚用の塗料のものと同じ構成のものを適用できる。即ち樹脂成分、体質顔料、着色顔料、可塑剤、添加剤などを必要に応じて適宜の割合で混合したものである。ここで樹脂成分としては、例えば塩化ゴム、塩化ビニル、塩化ビニル・プロピオン酸ビニル、塩素化ポリオレフィン、アクリル樹脂、スチレン・ブタジエン、ロジン、ロジンエステル、ロジン石鹸等があり、また体質顔料としては炭酸カルシウム、タルク、珪石粉、硫酸バリウム、クレー等がある。更に着色顔料としては、チタン白、弁柄、可塑剤としてはジオクチルフタレート、トリクレジルホスヘート、塩化パラフィン、添加剤としては沈殿防止剤、垂下防止剤、レベリング剤等がそれぞれ挙げられる。また溶剤成分としてトルエン、キシレン、シンナーなどの有機溶剤を使用してもよいが、勿論溶剤を含まないものであってもよい。

【0015】次に本発明の付着防止材料の作成方法について簡単に説明する。例えば海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩として塩化ナトリウムを適用する場合には、樹脂成分100部に対して塩化ナトリウムを好ましくは100部前後、可能な範囲としては数部ないし数100部の割合で従来公知の方法により混合調整し、塩化ナトリウムを成分の一部として含有する塗料を作成する。

【0016】また塩化ナトリウムの他に忌避剤を含む付着防止材料を作成する方法の一例を示す。例えば忌避剤として水溶性のものを選択する場合には、この忌避剤を、あらかじめ作成しておいた塩化ナトリウム水溶液に混合した後にこれを乾燥して乾燥固体とし、この乾燥固体もしくは乾燥固体を粉碎したものを塗料中に混合調整して付着防止材料とする。尚、忌避剤の代わりに塩化ナトリウムの水生生物への付着防止効果を更に効果的なも

のとし、あるいは併せてそれ自体も忌避効果を発揮し得る忌避剤を適用してもよい。

【0017】また上記作成方法において塗料に直接混合される塩化ナトリウム又は塩化ナトリウムと水溶性忌避剤との混合水溶液の乾燥固体をオイル成分の一例たるシリコンオイル中に漬け、これを取り出して乾燥した後、塗料に混入分散させてもよい。因みにこのような処理をして作成した付着防止材料は塩化ナトリウムや乾燥固体をコートしているシリコンオイルの作用で発水性や滑性を有するため、例えばこの付着防止材料を船底に塗って使用した場合には、その発水性により海水が塩化ナトリウムや乾燥固体と接触する確率が小さくなり、その分塩化ナトリウムや乾燥固体の溶出も抑制される結果、付着防止材料の忌避効果が持続するようになる。また一方では滑性を有することにより塩化ナトリウムや乾燥固体の忌避作用の他、機械的作用による水生生物の付着防止効果も有するようになる。尚、もちろん上記二つの製法では塩化ナトリウムの替わりに塩化カリウムや硫酸マグネシウム等を使用してもよいし、これらを複数種類混ぜて使用してもよい。

【0018】また上記方法で得た付着防止用の塗料は直接対象物に塗布等公知の被覆処理方法をもって施すほか、予めこのような塗料を板状ないしシート状のものに塗っておいたものを対象物に取り付けるようにしてもよい。更にはこのような塗料を繊維に含浸させ、その繊維を用いて漁網等を作ってもよい。

【0019】

【発明的作用】海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩を含む塗料が船底等に塗布されることにより、そこから海水中に前記陽イオンと陰イオンとが溶出してその付近の当該イオンの濃度が、通常の海水のこれらイオンの濃度に比べて高くなる。その結果、生物学的には必ずしも解明されていないが、水生生物の生理現象を営むのに不都合な環境となって水生生物が船底等に付着しなくなる。

【0020】また前記塩に加えて忌避剤も塗料成分として含有する場合には、塩のイオン化による環境変化の忌避作用と忌避剤の有する忌避作用とによって相乗的な忌避効果を生ずる。更に前記塩及び／又は忌避剤をオイル成分で被覆したものを塗料成分として含有する場合には、塩又は忌避剤表面の発水性や滑性が向上し、忌避効果の持続性の向上や機械的作用による水生生物の付着防止効果も有するようになる。

【0021】

【実施例】以下実施例を説明するが、実施例1～実施例5は、海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩として塩化ナトリウムを採用し、塗料中には他の忌避剤を入れずにこの塩化ナトリウムのみを混入したものであり、また実施例6～実施例9は、海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩として塩化ナト

5

リウムを採用し、塗料中にはこの塩化ナトリウムとともに他の忌避剤も混入したものである。更に実施例10及び実施例11は、海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩として、それぞれ塩化カリウム、硫酸マグネシウムのみを塗料中に混入したものであり、実施例12は塩化ナトリウムをオイル成分で被覆したものを塗料中に混入したものである。また実施例1～5及び実施例8～11の比較例として比較例1～3、実施例6、7の比較例として比較例4、5をそれぞれ作成し、実施例12は実施例1を比較の対象とした。

【0022】以下各実施例及び比較例を掲げる。

〈実施例1〉海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩として塩化ナトリウムを採用し、具体的にはごく普通の市販食塩たる日本たばこ産業株式会社製（塩化ナトリウム99%以上）を、乳鉢内にて乳棒により粉碎したものをを用いた。また、塗料は大日本インキ化学工業株式会社製のアクリル樹脂であるアクリディックA-198-XBを使用した。なお、このものは溶剤として既にキシレンを樹脂分1に対して1含むものである。そして、アクリディックA-198-XB100部（樹脂分50部、キシレン50部）に対し、塩化ナトリウムたる上記粉碎した食塩16部をボールミルにてよく攪拌混合して、塩化ナトリウムを塗料の成分の一部として含有する実施例1塗料を作成した。

【0023】〈実施例2〉前記同様にアクリディックA-198-XBの100部（樹脂分50部、キシレン50部）に対し、塩化ナトリウムたる上記粉碎した食塩25部をボールミルにてよく攪拌混合して、実施例2塗料を作成した。

【0024】〈実施例3〉前記同様にアクリディックA-198-XBの100部（樹脂分50部、キシレン50部）に対し、塩化ナトリウムたる上記粉碎した食塩50部をボールミルにてよく攪拌混合して、実施例3塗料を作成した。

【0025】〈実施例4〉前記同様にアクリディックA-198-XBの100部（樹脂分50部、キシレン50部）に対し、塩化ナトリウムたる上記粉碎した食塩100部をボールミルにてよく攪拌混合して、実施例4塗料を作成した。

【0026】〈実施例5〉上記アクリディックA-198-XBは溶剤として既にキシレンを含むものであるが、この実施例では混合調整時及び塗布時塗料の延び等も考慮してキシレンを、また、着色剤且つ増粘剤としてベンガラを加えることとした。そして、アクリディックA-198-XBの100部（樹脂分50部、キシレン50部）に対し、追加のキシレン10部、塩化ナトリウムたる上記粉碎した食塩50部、ベンガラを10部ボールミルにてよく攪拌混合して実施例5塗料を作成した。

【0027】〈実施例6〉また、前記塩化ナトリウムの他に水溶性忌避剤としては、塩化銅（ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}$

6

2O）を用意し、これらを溶質とした同重量の飽和水溶液をそれぞれ作り、両者を混合の後、ろ過した。ろ過水を加熱して、水を蒸発させ、結晶化させて乾燥固体を得、これを乳鉢内で乳棒で粉碎して粉末とした。そして前記のアクリディックA-198-XB100部（樹脂分50部、キシレン50部）に対し、粉碎した前記乾燥固体16部をボールミルにてよく攪拌混合して、塩化ナトリウムと水溶性忌避剤の混合水溶液からの乾燥固体を塗料の成分の一部として含有する実施例6塗料を作成した。

【0028】〈実施例7〉水溶性忌避剤として市販試薬品のサボニンを用いた以外実施例6と同様にして得た乾燥固体を、アクリディックA-198-XBの100部に、実施例6と同様な比率で攪拌混合して実施例7塗料を作成した。尚、サボニンは、植物界に分布する配糖体で多環式化合物をアグリコンとする物質の総称であり、大多数が無定形の粉末で、溶血作用を持ち、粘膜刺激性や催涙性、魚類への中毒作用を有するもので、広く植物界で得られ、概して無害のものである。

【0029】〈実施例8〉関東化学株式会社製の試薬であるオイル状のユーカリプタスと前記塩化ナトリウムの粉碎物を各々同じ割合で混合したものを、前記同様のアクリディックA-198-XBの100部（樹脂分50部、キシレン50部）に対して50部の割合で添加混合して、実施例8塗料を作成した。

【0030】〈実施例9〉関東化学株式会社製の試薬であるカテコール5%水溶液80部に対して前記塩化ナトリウムの粉碎物を20部を混合して乾燥後粉末化したものを、前記同様のアクリディックA-198-XBの100部（樹脂分50部、キシレン50部）に対して50部の割合で添加混合して、実施例9塗料を作成した。

【0031】〈実施例10〉海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩として塩化カリウムを採用し、具体的には関東化学株式会社製の試薬である塩化カリウムを乳鉢内にて乳棒により粉碎したものをを用いた。そして、前記同様のアクリディックA-198-XBの100部に対し、塩化カリウムの粉碎物50部をボールミルにてよく攪拌混合して、実施例10塗料を作成した。

【0032】〈実施例11〉海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩として、硫酸マグネシウムを採用し、具体的には関東化学株式会社製の試薬である硫酸マグネシウムを乳鉢内にて乳棒により粉碎したものをを用いた。そして、前記同様のアクリディックA-198-XBの100部に対し、硫酸マグネシウムの粉碎物50部をボールミルにてよく攪拌混合して、実施例11塗料を作成した。

【0033】〈実施例12〉実施例1の塩化ナトリウムをオイル成分たる東レ・ダウ・コーニング・シリコン社製のシリコンオイルSF8417（アミノ変性シリ

10

20

30

40

50

コーンオイル)に浸けた後、これを取り出して80℃の加熱炉で6時間乾燥し、前記同様のアクリディックA-198-XBの100部に対し、この乾燥した塩化ナトリウムオイル被覆物50部をボールミルにてよく攪拌混合して、実施例12塗料を作成した。

【0034】〈比較例1〉特開昭53-102340号に付着防止塗料として開示されるカキの殻を粉体状にしたものを前記同様のアクリディックA-198-XBに対し混合したものを比較例1塗料とした。

【0035】〈比較例2〉その刺激性により水生生物性の忌避作用が認められているトウガラシを前記同様のアクリディックA-198-XBに対し混合したものを比較例2塗料とした。

【0036】〈比較例3〉忌避成分を含有しない前記同様のアクリディックA-198-XBに対し混合したものを比較例3塗料とした。

【0037】〈比較例4〉水溶性忌避剤たるタンニンとして市販試薬用のタンニン酸を用いた以外、実施例6と同様にして得た乾燥固体を、実施例6と同様な比率で攪拌混合して比較例4塗料を作成した。なお、タンニンは柿の渋やお茶の渋味として知られるように、植物界に広く存在し、加水分解によって多価フェノール酸を生ずる物質の総称であり、ほとんど無色、無定形の物質で、水に溶解しやすく、収斂性、水溶性タンパク質を不溶性に変える性質を有し、殺菌剤としての薬効をも持ち合わせる。渋柿におけるフロログルシノール(phloroglucinol)及び没食子酸を含んでなるといわれるシブオール(shibuol)、お茶におけるカテキン類がよく知られている。

【0038】〈比較例5〉比較例5としては、前記実施例1で作成した塗料をそのまま比較例5塗料とした。

【0039】次にこれら実施例の付着防止効果を確認するための試験方法について説明する。尚、実施例1〜5及び実施例8〜12並びにその比較例1〜3についてはプレートテスト、またその一部については確認のためビーカーテスト及び海洋テストを行ない。また実施例6、7及びその比較例4、5については基板付着テストを行った。

【0040】まずプレートテストは図1に示すように適宜寸法のアクリル系FRP基板1上に本発明たる水生生物の付着防止材料Mを直径5cmの円状に塗布し、そのほぼ中央に縦長3cmのムラサキガイAを水平に固定し、このムラサキガイから足糸aの付着(着床)位置がどこにくるかを調べるものである。なお、ムラサキガイはフジツボと並んで付着試験して使用される代表的水生生物であり、海洋構造物に付着し易いこと、及びテーブルテストにおいては足糸の本数を数えることで客観的データを得易い等の理由でこの生物を実験に採用した。

【0041】そして、ムラサキガイAを固定する具体

的手法は、付着防止材料Mが塗布された中央部に例えば直接、あるいは本実験のように1、2mm程度の厚さのゴム片を介在してムラサキガイを瞬間接着剤等で固定したものであって、一週間ほど海水槽中に置いてその足糸の着床状況を観察したものである。これによって判明することは足糸が付着防止材料Mを越えて更に外側のアクリル系FRP基板1上に伸びるような状態であれば明らかにムラサキガイの足糸が付着防止材料Mを忌避していることであって、成長した足糸の数に対し付着防止材料の外に出た足糸の割合(%)が大きいほど付着防止効果が得られていることが判明する。このようなテストは実施例8、9以外はサンプル数を2とし、実施例8、9及び各比較例にあってはサンプル数を3として行った。

【0042】またビーカーテストは効果確認の精度を高めるために行うのものであって、この試験手法は、図2に示すように、適宜大きさ、例えば300ccのビーカー2内全面に上記付着防止材料Mを塗布し、乾燥後、海水280cc程を満たし、その中へムラサキガイAを投入し、一週間ビーカー中に置いてこのムラサキガイからの足糸がビーカー内面の何れかに付着(着床)するかどうかを観察した。この試験における付着防止効果の判定は、貝が死んでしまったり、足糸を出さなかった場合には効果ありとし、足糸を出し、ビーカーの底面ないし側面に付着させて貝殻を固定している場合には効果なしと判断し、各実施例につき、2つビーカーを用意して行った。

【0043】更に海洋テストはプレートテスト及びビーカーテストが研究室室内での試験であるため、より実際に近いテストとして実施例5、10、11についてのみ行なうものであって、その方法は付着防止塗料を魚船の船底に塗り、一カ月間海中に放置して藻の付着状況を観察するというものである。

【0044】更にまた基板付着テストは、10cm×35cm×3mmの塩化ビニール板を用意し、先ずこれに前記各付着防止材料を塗布する。そして、各付着防止材料が塗布された塩化ビニール板を別途用意した金具に順次横に並ぶように固定し、また、金具の下方には錘りを付け、上方にはロープを付け、塩化ビニール板全体が常に海水中に没しているように湾内の岸壁に取り付けたまま放置し、一定期間毎に海中より引き上げて、塩化ビニール板への海藻の付着状態を目視、観察した。このようなテストはサンプル数を2とし、夏の7月から8月にかけて行なったものである。

【0045】

【発明の効果】実施例1〜5及び実施例8〜12並びにこれに対応した比較例1〜3のプレートテストの結果をそれぞれ表1、表2に示し、また同じくビーカーテストの結果を表3に示す。また実施例6、7及びこれに対応した比較例4、5の基板付着テストの結果を表4に示

す。

*【表1】

【0046】

*

プレート テスト	サンプル 1		サンプル 2	
実施例 1	23 / 23	100%	41 / 44	93%
実施例 2	足系3本出すが、自分の殻に 付着		足系11本出すが自分の殻に 付着	
実施例 3	足系出さない		足系4本出すが自分の殻に 付着	
実施例 4	足系2本出すが、自分の殻に 付着		貝 死ぬ	
実施例 5	足系出さない		足系出さない	
実施例 10	足系出さない		貝 死ぬ	
実施例 11	足系出さない		足系出さない	
実施例 12	足系出さない		足系出さない	
	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3	
実施例 8	足系出さない	足系出さない	足系出さない	
実施例 9	足系出さない	93 / 93 100%	56 / 56 100%	

※表中の分数の分母はムラサキイガイの着床した総足系数を表し、分子は
そのうち直径50mmの塗布面の外側に伸びて着床した足系数を表す。

【0047】

※ ※【表2】

11

12

プレート テスト	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
比較例 1	10 / 35 29%	12 / 41 29%	10 / 37 27%
比較例 2	13 / 58 22%	14 / 39 36%	16 / 47 4%
比較例 3	13 / 49 27%	13 / 45 29%	27 / 91 30%

※表中の分数の分母はムラサキイガイの着床した総足系数を表し、分子は
そのうち直径5cmの塗布面の外側に伸びて着床した足系数を表す。

【0048】

* * 【表3】

ピーカー テスト	サンプル 1	サンプル 2
実施例 1	足系29本を出し側面に付着	足系15本を出し底面に付着
実施例 2	足系出さない	足系出さない
実施例 3	足系出さない	足系出さない
実施例 4	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 5	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 8	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 9	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 10	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 11	貝 死ぬ	足系出さない
実施例 12	貝 死ぬ	貝 死ぬ

15

16

基板付着 テスト	実施例6	実施例7	比較例4	比較例5
0日	0%	0%	0%	0%
7日	5%	10%	0%	5%
14日	50%	40%	60%	50%
21日	60%	70%	100%	80%
28日	80%	90%	100%	100%

【0050】これによればプレートテストでは、実施例1にあってはサンプル1は総足糸数23本中23本が、サンプル2は総足糸数44本中41本がそれぞれ直径5cmの塗布面の外側に足糸を伸ばしており平均97%の忌避率であり、また実施例2にあってはサンプル1は足糸3本を出したが、全てを自分の殻に付着させ、サンプル2は足糸11本全てを自分の殻に付着させ、その忌避率は100%であった。

【0051】また実施例3にあってはサンプル1は足糸を出さず、サンプル2は足糸4本を出したが全てを自分の殻に付着させ、その忌避率は100%、また実施例4にあってはサンプル1は足糸を2本出したが全てを自分の殻に付着させ、一方サンプル2は貝が死んでしまい、その忌避率は100%、さらに実施例5にあってはサンプル1、サンプル2とも足糸を全く出さず、その忌避率も100%と判定された。更に実施例8ではいずれのサンプルも足糸を出さず、実施例9ではサンプル1は足糸を出さず、他のサンプルも足糸を出したがいずれも塗料塗布面の外側へ付着させ、いずれの実施例でも忌避率は100%であった。

【0052】また更に実施例10にあっては、サンプル1は足糸を出さず、サンプル2は貝が死んでしまいその忌避率は100%、実施例11にあってはサンプル1、サンプル2とも足糸を全く出さずその忌避率は100%、また実施例12でもサンプル1、サンプル2とも足糸を全く出さずその忌避率はやはり100%という結果であった。

【0053】これに対し比較例1としての特開昭53-*50

*102340号に開示されるカキの殻を粉体状にしたものを塗料中に混合したものにおいては平均28%、比較例2のトウガラシを塗料中に混合したものにおいては平均31%、比較例3の防汚成分を含有しない塗料（実際には大日本インキ化学工業株式会社製のアクリディックA-198-XBを使用した）においては平均28%という状況であったため、これとの比較において上記各実施例の著しい効果が確認された。因みに比較例として挙げた二つの試薬はすでに他の文献等において防除効果があるものとして指摘されているものである。

【0054】また塩化ナトリウムのみならず、実施例10、11のプレートテストの結果に見られるように他の海水中に溶存している陽イオンと陰イオンとから成る塩においても忌避効果が確認された。

【0055】更に実施例12のプレートテストの結果に見られるように、塩化ナトリウムをオイル成分で被覆したものは、実施例1に示すオイル成分で被覆していないものに比べてやや高い忌避効果を示しており、少なくとも同等の忌避効果とその持続性の向上が予想された。

【0056】一方ビーカーテストでは表3に示すように、本発明の実施例1にあってはサンプル1は足糸29本を出し側面に付着、サンプル2は足糸15本を出しビーカー底面に付着させており、判定としては効果なしであった。また実施例2にあってはサンプル1、サンプル2とも足糸を出さず、また実施例3でもサンプル1、サンプル2とも足糸を出さず、両実施例での判定は効果ありであった。更に実施例5にあってはサンプル1、サンプル2とも貝が死んでしまい、判定は共に効果ありであ

った。また更に実施例8及び実施例9では、いずれのサンプルとも貝が死んでしまった。

【0057】更にまた実施例10及び実施例12ではサンプル1、サンプル2とも貝が死んでしまい、実施例11ではサンプル1は貝が死に、サンプル2は足糸を出さないという結果からいずれの実施例でも忌避効果ありという判定であった。

【0058】このようにビーカーテストにおいても総合的にはプレートテスト同様に実施例1を除くすべての実施例で忌避効果が確認された。更に実施例5、10、11について行われた海洋テストにおいても各塗料の塗付部分と非塗付部分とで藻の付着状況に明らかに差が出ており、付着防止効果があることが実地試験でも確認された。

【0059】次に塩化ナトリウムの他に忌避物質を入れた実施例6、実施例7にあっては、約1カ月経過しても、全面まで海藻で覆われることがなく、比較的良好な状態であったのに対し、比較例4、比較例5はともに100%完全に覆われてしまい、本発明の実施例6、7が他の付着防止材料よりも忌避効果が強いことが認められた。また、テスト実施中の付着状況も両実施例の方が比較例より良好であった。更に他の忌避物質を入れた実施例8、9のプレートテスト、ビーカーテストによっても、このような構成の塗料の忌避効果が確認されている。尚、比較例としてあげたタンニン及び塩化ナトリウムは、それ自体単体で既に付着防止効果があるものとして本発明者が確認に及んでいるものである。

【0060】このように塩化ナトリウム、塩化カリウムなど海水を構成する主要物質でありながら付着防止効果があるのは、自然界の定常状態を破る状態を呈することに起因すると思われる。例えば自然界でも、この逆の作用と思われるが河川が海に流れ込む河口付近に寄生虫を落としに魚達がやってくることからも伺い知れる。

【0061】そしてまた、他の忌避剤を併せて含む場合には、それ自身の付着防止効果を発揮しているか、あるいは塩化ナトリウム等の塩に作用して相乗的な効果を生み出しているか、塩化ナトリウム等の塩の溶出速度を調整する等して、塩化ナトリウム等の塩又は忌避剤単独では得られないような付着防止効果を総合的に発揮するのではないと思われる。

【0062】尚忌避剤は、本来単独では付着防止効果が認められる物質であっても、例えば塩化ナトリウム等との混合水溶液から乾燥して得たときに、それ自身の付着防止効果が妨げられる物質であってはならない。因みに比較例4では、タンニン酸が塩化ナトリウムと反応し

て、あるいは乾燥の際の加熱により酸化等して、本来の付着防止効果を減失してしまったと思われるが、実施例9で使用したカテコールは同じタンニンの一種でありながら忌避効果が認められた例である。従って忌避剤は、塩化ナトリウム等、海中溶存イオンから成る塩の効果を相乗的する物質を選ぶ必要がある。

【0063】また海中に溶存している塩化ナトリウム等は最も身近で且つこれを溶出させたとしても、本来海洋そのものに大量に存在しているものであるから、また、海棲生物に対しての影響も全体の溶解量からすれば溶出するのは極微々たるものであるから、環境汚染の問題はなく、そして極めて安価に得られる材料であるから低コストで製造できる。尚、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の塩の粒径が大きいと、船底塗料としては、航行抵抗となるため、粒径が細かいのが望ましく、またそれらをシランカップリング剤やシリコンオイル等で表面処理して効果の持続性や塗面の平滑性を向上させるのがよい。

【0064】また、糸やシート状等の繊維に塩化ナトリウム等の塩あるいはこれと水溶性忌避剤との水溶液を吸収させた後、乾燥し、その後その上に一般塗料にて塗膜を形成したものであっても、要は塩化ナトリウム等の塩あるいはこれと忌避剤とを塗料の塗膜から溶出できるように配置されている意味では本発明の予定するところである。

【0065】また尚、他の忌避剤を併せて含ませるには糸やシート状等の繊維に塩化ナトリウムと水溶性忌避剤の混合水溶液を吸収させた後、乾燥し、その後その上に一般塗料にて塗膜を形成したものであっても、要は塩化ナトリウムと水溶性忌避剤との混合水溶液からの乾燥固体を塗料の塗膜から溶出できるように配置されている意味では本発明の予定とするところである。また忌避剤も上記実施例に挙げたものに限らず、もちろん種々のものを用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明たる水生生物の付着防止材料の試験方法であるプレートテストを示す斜視図である。

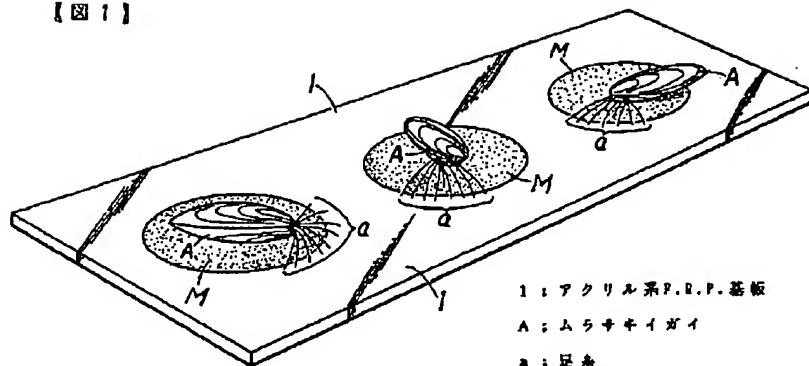
【図2】本発明たる水生生物の付着防止材料の試験方法であるビーカーテストを示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 アクリル糸FRP基板
- 2 ビーカー
- A ムラサキイガイ
- a 足糸
- M 付着防止材料

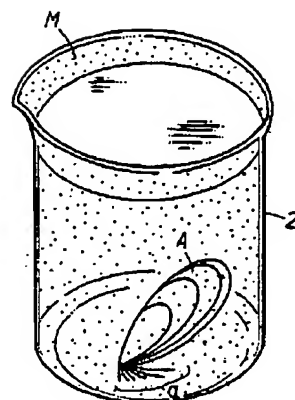
【図1】

【図1】



- 1 : アクリル系P.R.P.基板
 A : ムラサキイガイ
 a : 足糸
 M : 付着防止材料

【図2】



[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L16: Entry 1 of 2

File: DWPI

Mar 19, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-129214

DERWENT-WEEK: 199935

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Antifouling coating to prevent sticking of aquatic organism - contg. sodium chloride, potassium chloride, etc. coated with silicone oil and repellent e.g. copper cpd., tannin, nicotine, barium titanate, etc.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SUZUKI SOHGYO KK

SUZUN

PRIORITY-DATA: 1990JP-0309521 (November 15, 1990), 1990JP-0122100 (May 11, 1990)

[Search Selected](#) [Search All](#) [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 05065433 A	March 19, 1993		011	C09D005/14
<input type="checkbox"/> JP 2926447 B2	July 28, 1999		011	C09D005/16

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05065433A	May 10, 1991	1991JP-0201546	
JP 2926447B2	May 10, 1991	1991JP-0201546	
JP 2926447B2		JP 5065433	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C09D 5/14; C09D 5/16; C09D 133/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05065433A

BASIC-ABSTRACT:

The coating contains, as a part of coating component, a salt consisting of cation and anion which are dissolved in sea water. The coating also contains a repellent. The salt is NaCl, KCl or MgSO₄. The salt and/or repellent is coated with an oil component such as silicone oil. The salt is contained in an amt. of 100 pts. per 100 pts. of resin component. The resin component includes chlorinated rubber, PVC, vinyl chloride-vinyl propionate copolymer, chlorinated polyolefin, acrylic resin, styrene-butadiene copolymer, resin, rosin ester, rosin soap, etc. The repellent includes Cu, and copper cpd. with relatively low toxicity, eucalyptus oil, tannin, tannic acid, 'wasabi', cayenne, caffeine, lipase, amylase, protease, nicotine, nicotinic acid, aloe extract, sodium salicylate, limonen, barium titanate, amino-modified silicone oil etc.

ADVANTAGE - The antifouling coating effectively prevents sticking of aquatic

organisms such as seaweed, barnacles and mussels to ships bottom, port facilities, fishing net, fish reserve etc. without causing sea polluti

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANTIFOULING COATING PREVENT STICK AQUATIC ORGANISM CONTAIN SODIUM CHLORIDE POTASSIUM CHLORIDE COATING SILICONE OIL REPEL COPPER COMPOUND TANNIN NICOTINE BARIUM TITANATE

DERWENT-CLASS: A82 C03 C07 E37 G02 M13

CPI-CODES: A08-M02; A12-B01; C04-A06; C04-A07F2; C04-B01C1; C04-C02C3; C04-C04; C05-A01A; C05-A01B; C05-A03A; C07-A02; E33-B; E34-B03; G02-A03B; M13-H;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M1 *04*

Fragmentation Code

B414 B713 B720 B744 B796 B799 B833 M210 M211 M250
M283 M320 M423 M431 M510 M520 M530 M540 M782 M903
M904 P300 Q130 Q337 Q465 V743

Specific Compounds

08017M

Chemical Indexing M1 *05*

Fragmentation Code

H6 H602 H682 H7 H713 H721 M210 M212 M250 M281
M320 M423 M431 M510 M520 M530 M540 M782 M903 M904
M910 P300 Q130 Q337 Q465 V0 V743

Specific Compounds

00338M 00338Q

Chemical Indexing M1 *06*

Fragmentation Code

H6 H602 H682 H7 H721 J0 J011 J2 J271 M210
M212 M213 M231 M250 M262 M281 M320 M423 M431 M510
M520 M530 M540 M782 M903 M904 P300 Q130 Q337 Q465
V743

Specific Compounds

00338M 00338Q 22506M 22506Q

Chemical Indexing M1 *07*

Fragmentation Code

G010 G100 H7 H721 H724 M212 M214 M231 M240 M281
M320 M423 M431 M510 M520 M530 M540 M782 M903 M904
P300 Q130 Q337 Q465 V743

Specific Compounds

00708M 00708Q 00806M 00806Q

Chemical Indexing M1 *10*

Fragmentation Code

M423 M431 M782 M903 P300 Q130 Q337 Q465 V400 V406
V780 V802 V814 V815

Chemical Indexing M2 *01*

Fragmentation Code

A111 A940 C017 C100 C730 C801 C803 C804 C805 C806
C807 M411 M431 M782 M903 M904 M910 P300 Q130 Q337
Q465

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Objects of the Invention]

[Industrial Application] This invention relates to the ingredient which prevents adhesion of aquatic organisms, such as seaweed to a ship's bottom, harbor facilities, a raw reed screen, etc., acorn shells, and a sea mussel.

[0002]

[Background of the Invention] Various seaweed, acorn shells, a sea mussel, etc. carried out adhesion habitation what is put to seawater, and fish catch facilities, such as a vessel, various harbor facilities or a fishing net, and a raw reed screen, etc. have brought about degradation of depressions, such as these facilities, or endurance. For this reason, the coating which applies to a ship's bottom from the former and prevents adhesion of these aquatic organisms is developed. However, since what has the prevention effectiveness [be / satisfactory / it not necessarily] of the aquatic organism by them is not obtained but, as for many of these coatings, contains the tin compound in addition, the contamination to a sea aquatic life is also being pointed out to the sea list of the circumference by these carrying out elution diffusion.

[0003] this invention person is trying development of the matter with which the antisticking effectiveness of an aquatic organism that the so-called risk of marine pollution was being few and fully excellent is acquired from such a background. As a result of trying theoretic investigation which prevents adhesion of this kind of aquatic organism, probably namely, as that cure The repellent action which used antibacterial [by matter with which an aquatic organism does not try approach], or used the electrochemical property by the inorganic compound is obtained, furthermore, the description of the front face which is going to adhere -- it shall be hard to adhere by improvement -- Development of the concrete technique is tried in order that the clue to solution may be in these points, and the result as indicated to JP,2-53876,A, JP,2-53877,A, JP,2-53878,A, JP,2-53879,A, etc. is already mentioned.

[0004] However, from the matter indicated in these official reports, this invention person continued the grope as there is any matter with which the antisticking effectiveness which was further fully excellent is acquired close, and he has continued research on the basis of guess that there will be a clue to solution also in the conditions linking directly to the fundamental habitation environment of an aquatic organism.

[0005]

[The technical matter which tried development] This invention is made as a result of such research, the chemical dissolved in seawater can maintain the physiological phenomenon of the aquatic organism in seawater in the basis of a constant rate, and if the amount of this chemical changes, in order to cause trouble to a physiological phenomenon, development of the antisticking ingredient of an aquatic organism with which the aquatic organism was made based on the idea that such an environment will be evaded is tried.

[0006]

[Elements of the Invention]

[Means for Achieving the Goal] That is, the antisticking ingredient of the first invention slack aquatic organism concerning this application changes considering containing the salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion as a part of coating component as a description.

[0007] Moreover, the antisticking ingredient of the second invention slack aquatic organism concerning this application changes considering containing the salt and other repellents which consist of the cation dissolved all over seawater, and an anion as a part of coating component as a description.

[0008] Furthermore, it changes considering the salt which consists of the cation with which the antisticking ingredient of the third invention slack aquatic organism which starts this application again is dissolved all over said seawater in addition to said requirements, and an anion being a sodium chloride as a description.

[0009] Furthermore, it changes considering the salt which consists of the cation with which the antisticking ingredient of the fourth invention slack aquatic organism which starts this application again is dissolved all over said seawater in addition to said requirements, and an anion being potassium chloride as a description.

[0010] Furthermore, it changes considering the salt which consists of the cation with which the antisticking ingredient of the fifth invention slack aquatic organism which starts this application again is dissolved all over said seawater in addition to said requirements, and an anion being magnesium sulfate as a description.

[0011] Furthermore, the antisticking ingredient of the sixth invention slack aquatic organism which starts this application again is characterized by containing what covered with the oil component the salt and/or repellent which consist of the cation which is dissolved all over said seawater in addition to said requirements, and an anion as a part of coating component. Let said purpose be an achievement plug by these invention.

[0012] These invention is explained concretely below. The cation, the anion, and mosquito ***** which are dissolved all over the seawater which is the characteristic configuration of this invention first are explained. Although anions, such as cations, such as sodium ion, magnesium ion, calcium ion, and potassium ion, and a chlorine ion, sulfate ion, bicarbonate, and bromine ion, are dissolved all over seawater, salts, such as a sodium chloride which consists of the combination of these cations and an anion, potassium chloride, and magnesium sulfate, can apply to this invention.

[0013] With moreover, the repellent which can be made to contain in a coating with these salts Toxic metal simple substances, such as low copper and a copper compound, thru/or the toxic compound of those is made more nearly comparatively than tin and a tin compound into the start. The eucalyptus oil with which the evasion effectiveness is being accepted in recent years (a cineole, eucalyptole), The Japanese horseradish in which the evasion effectiveness is shown by agrypnotic [, such as tannin, a tannic acid, and Savo Nin, / stimulative / the / and thru/or agrypnotic], The lipase which demonstrates the evasion effectiveness by disintegration, such as protein, further, such as a red pepper (powdered extract) and caffeine, Toxins, such as enzyme matter, such as an amylase and a protease, other nicotine, and a nicotinic acid, The close joint particle of blemish therapy matter, such as aloe extractives and propolis, salicylic-acid Na, a limonene, barium titanate, amino denaturation silicone oil, a zinc oxide, a titanium dioxide, and water etc. is mentioned.

[0014] Next, about the coating which mixes an above-mentioned salt and an above-mentioned repellent, the thing of the coating for the usual ship's-bottom antifouling and the thing of the same configuration are applicable. That is, a resinous principle, an extender, a color pigment, a plasticizer, an additive, etc. are mixed at a proper rate if needed. As a resinous principle, there are chlorinated rubber, a vinyl chloride, vinyl chloride propionic-acid vinyl, chlorinated polyolefins, acrylic resin, a styrene butadiene, rosin, rosin ester, rosin soap, etc., for example, and there are a calcium carbonate, talc, silica powder, a barium sulfate, clay, etc. as an extender here. Furthermore, as a color pigment, a suspending agent, a suspension inhibitor, a leveling agent, etc. are mentioned as dioctyl phthalate, tricresylphosphate, chloroparaffin, and an additive as a titanium white, rouge, and a plasticizer, respectively. Moreover, although organic solvents, such as toluene, a xylene, and thinner, may be used as a solvent component, of course, a solvent may not be included.

[0015] Next, the creation approach of the antisticking ingredient of this invention is explained briefly. For example, in applying a sodium chloride as a salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion, mixed adjustment of the sodium chloride is carried out to the resinous principle 100 section by the desirable approach conventionally well-known at a rate of the number section thru/or the several 100 sections as 100 section order and possible range, and it creates the coating which contains a sodium chloride as a part of component.

[0016] Moreover, an example of the approach of creating the antisticking ingredient containing the repellent other than a sodium chloride is shown. For example, in choosing a water-soluble thing as a repellent, after mixing this repellent in the sodium chloride water solution created beforehand, this is dried and it considers as a desiccation solid-state, and into a coating, carry out mixed adjustment and let what ground this desiccation solid-state or a desiccation solid-state be an antisticking ingredient. In addition, the evasion assistant which makes still more effective the antisticking effectiveness to the aquatic organism of a sodium chloride, or combines it instead of a repellent, and can demonstrate the evasion effectiveness also in itself may be applied.

[0017] Moreover, the desiccation solid-state of the mixed water solution of the sodium chloride or sodium chloride directly mixed by the coating in the above-mentioned creation approach, and a water-soluble repellent is soaked into example slack silicone oil of an oil component, and after taking this out and drying, a coating may be made to carry out mixing distribution. As a result of the probability for seawater to contact a sodium chloride and a desiccation solid-state by water-repellent [that] becoming small and also controlling the elution of that part sodium chloride and desiccation solid-state when it is used having applied this antisticking ingredient to the ship's bottom since it has water-repellent and slippage in an operation of the silicone oil which is carrying out the coat of a sodium chloride or the desiccation solid-state for example, the evasion effectiveness of an antisticking ingredient comes to maintain the antisticking ingredient which created by carrying out such [incidentally] processing. Moreover, on the other hand, it also comes to have the antisticking effectiveness of the aquatic organism by the mechanical work besides the repellent action of a sodium chloride or a desiccation solid-state by having slippage. In addition, of course, by the two above-mentioned processes, potassium chloride, magnesium sulfate, etc. may be used instead of a sodium chloride, and two or more kinds of these may be used, mixing them.

[0018] Moreover, the coating for antisticking obtained by the above-mentioned approach is given to a direct object with well-known covering arts, such as spreading, and also you may make it attach in an object what applied such a coating to the thing of the shape of tabular thru/or a sheet beforehand. Furthermore, such a coating may be infiltrated into fiber and a fishing net etc. may be made using the fiber.

[0019]

[Function of the Invention] By applying to a ship's bottom etc. the coating containing the salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion, said cation and anion are eluted all over seawater from there, and the concentration of the ion of the neighborhood concerned becomes high compared with the concentration of these ion of usual seawater. Although not necessarily solved biologically, it becomes an inconvenient environment leading the physiological phenomenon of an aquatic organism, and an aquatic organism stops consequently, adhering to a ship's bottom etc.

[0020] Moreover, in also containing a repellent as a coating component in addition to said salt, it produces the multiplication evasion effectiveness by the repellent action of the environmental variation by ionization of a salt, and the repellent action which a repellent has. Furthermore, in containing as a coating component what covered said salt and/or repellent with the oil component, water-repellent and slippage on a salt or the front face of a repellent improve, and it also comes to have the antisticking effectiveness of the aquatic organism by improvement in the durability of the evasion effectiveness, or the mechanical work.

[0021]

[Example] Although an example is explained below, a sodium chloride is used for an example 1 - an example 5 as a salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion, and only this

sodium chloride is mixed, without putting in other repellents into a coating, and a sodium chloride is used for an example 6 - an example 9 as a salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion, and into a coating, other repellents are mixed with this sodium chloride. Furthermore, an example 10 and an example 11 mix only potassium chloride and magnesium sulfate into a coating as a salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion, respectively, and an example 12 mixes into a coating what covered the sodium chloride with the oil component. Moreover, the examples 4 and 5 of a comparison were created [as an example of a comparison of examples 1-5 and examples 8-11], respectively as the examples 1-3 of a comparison, and an example of a comparison of examples 6 and 7, and the example 12 set the example 1 as the comparative object.

[0022] Each example and the example of a comparison are hung up below.

<Example 1> The sodium chloride was adopted as a salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion, and what ground concrete very ordinary commercial salt slack Japan Tobacco, Inc. make (99% or more of sodium chlorides) by the pestle within the mortar was used. Moreover, the coating used AKURIDIKKU A-198-XB which is acrylic resin by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. In addition, this thing already contains a xylene one to a pitch 1 as a solvent. And stirring mixing was improved the salt 16 section which carried out the sodium chloride slack above-mentioned grinding with the ball mill to the AKURIDIKKU A-198-XB100 section (pitch 50 section, xylene 50 section), and example 1 coating which contains a sodium chloride as a part of component of a coating was created.

[0023] <Example 2> Stirring mixing was improved the said salt which carried out [as opposed to / similarly / the 100 sections (pitch 50 section, xylene 50 section) of AKURIDIKKU A-198-XB] the sodium chloride slack above-mentioned grinding 25 section with the ball mill, and example 2 coating was created.

[0024] <Example 3> Said this appearance is received at the 100 sections (pitch 50 section, xylene 50 section) of AKURIDIKKU A-198-XB. Stirring mixing was improved the salt 50 section which carried out the sodium chloride slack above-mentioned grinding with the ball mill, and example 3 coating was created.

[0025] <Example 4> Stirring mixing was improved the said salt which carried out [as opposed to / similarly / the 100 sections (pitch 50 section, xylene 50 section) of AKURIDIKKU A-198-XB] the sodium chloride slack above-mentioned grinding 100 section with the ball mill, and example 4 coating was created.

[0026] <Example 5> Although the above-mentioned AKURIDIKKU A-198-XB already contains a xylene as a solvent, in this example, it took stretch of a coating etc. into consideration at the time of mixed adjustment and spreading, and presupposed the xylene again that red ocher is added as a coloring agent and a thickener. and the 100 sections (pitch 50 section, xylene 50 section) of AKURIDIKKU A-198-XB -- receiving -- the xylene 10 additional section -- a sodium chloride -- the salt 50 section and the red ocher which carried out [above-mentioned] grinding -- the ten section -- a ball mill -- stirring mixing was carried out and example 5 coating was created.

[0027] <Example 6> As a water-soluble repellent, the copper chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) other than said sodium chloride was prepared, the saturated water solution of this weight which made these the solute was made again, respectively, and it filtered after mixing both. Filtered water is heated, water was evaporated, it was made to crystallize, the desiccation solid-state was obtained, this was ground by the pestle within the mortar, and it considered as powder. And stirring mixing was improved said desiccation solid-state 16 ground section with the ball mill to the AKURIDIKKU A-198-XB100 aforementioned section (pitch 50 section, xylene 50 section), and example 6 coating which contains the desiccation solid-state from the mixed water solution of a sodium chloride and a water-soluble repellent as a part of component of a coating was created.

[0028] <Example 7> Stirring mixing of the desiccation solid-state obtained like the example 6 except having used Savo Nin of a commercial reagent article as a water-soluble repellent was carried out by the ratio same in the 100 sections of AKURIDIKKU A-198-XB as an example 6, and example 7 coating was created. In addition, it is the generic name of the matter which makes a polycyclic compound an aglycon by the glycoside distributed over the plant kingdom, and a large majority is the powder of

amorphism, has hemolysis, and has a toxic effect to membrane stimulative, lachrymal, and fishes, and Savo Nin is obtained widely in the plant kingdom, and is harmless generally.

[0029] <Example 8> Addition mixing of what mixed respectively the grinding object of Eucalyptus of the shape of oil which is a reagent by Kanto chemistry incorporated company, and said sodium chloride at same rate was carried out at a rate of the 50 sections to said 100 same sections (pitch 50 section, xylene 50 section) of AKURIDIKKU A-198-XB, and example 8 coating was created.

[0030] <Example 9> Addition mixing of what mixed the grinding object of said sodium chloride and carried out after [desiccation] disintegration of the 20 sections to the catechol 5% water-solution 80 section which is a reagent by Kanto chemistry incorporated company was carried out at a rate of the 50 sections to said 100 same sections (pitch 50 section, xylene 50 section) of AKURIDIKKU A-198-XB, and example 9 coating was created.

[0031] <Example 10> Potassium chloride was adopted as a salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion, and what ground within the mortar the potassium chloride which is specifically a reagent by Kanto chemistry incorporated company by the pestle was used. And to said 100 same sections of AKURIDIKKU A-198-XB, stirring mixing was improved the grinding object 50 section of potassium chloride with the ball mill, and example 10 coating was created.

[0032] <Example 11> As a salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion, magnesium sulfate was adopted and what ground within the mortar the magnesium sulfate which is specifically a reagent by Kanto chemistry incorporated company by the pestle was used. And to said 100 same sections of AKURIDIKKU A-198-XB, stirring mixing was improved the grinding object 50 section of magnesium sulfate with the ball mill, and example 11 coating was created.

[0033] <an example 12> -- the sodium chloride of an example 1 -- oil -- a component -- this after soaking in Dow Corning Toray Silicone silicone oil SF 8417 (amino denaturation silicone oil) -- taking out -- a 80-degree C heating furnace -- 6 hours -- drying -- said 100 same sections of AKURIDIKKU A-198-XB -- receiving -- this sodium chloride oil coating 50 dry section -- a ball mill -- stirring mixing was carried out and example 12 coating was created.

[0034] <Example 1 of a comparison> What mixed what made ** of the oyster indicated by JP,53-102340,A as an antisticking coating the shape of fine particles to said same AKURIDIKKU A-198-XB was used as example of comparison 1 coating.

[0035] <Example 2 of a comparison> What mixed the capsici fructus the repellent action of aquatic organism nature is accepted to be by stimulative [the] to said same AKURIDIKKU A-198-XB was used as example of comparison 2 coating.

[0036] <Example 3 of a comparison> What was mixed to said same AKURIDIKKU A-198-XB which does not contain an evasion component was used as example of comparison 3 coating.

[0037] <Example 4 of a comparison> Stirring mixing of the desiccation solid-state obtained like the example 6 was carried out by the same ratio as an example 6 except having used the tannic acid for commercial reagents as water-soluble repellent slack tannin, and example of comparison 4 coating was created. In addition, tannin exists in the plant kingdom widely, it is the generic name of the matter which produces a polyhydric-phenol acid by hydrolysis, is almost the matter of colorlessness and amorphism, and is easy to dissolve in water, and it has the property to change astringency and water-soluble protein into insolubility, and also has ***** as a germicide with it so that it may be known as ** of a persimmon, or astringency of tea. The catechins in SHIBUORU (shibuol) and the tea which are said coming [the phloroglucinol (phloroglucinol) and gallic acid in an astringent persimmon] are known well.

[0038] <Example 5 of a comparison> As an example 5 of a comparison, the coating created in said example 1 was used as example of comparison 5 coating as it was.

[0039] Next, the test method for checking the antisticking effectiveness of these examples is explained. In addition, it is a deed about a beaker test and a sea test because of the plate test and the check about the part about the examples 1-3 of a comparison in examples 1-5 and an example 8 - 12 lists. Moreover, the substrate adhesion test was performed about examples 6 and 7 and the examples 4 and 5 of a comparison of those.

[0040] First, a plate test applies the antisticking ingredient M of this invention slack aquatic organism with a diameter of 5cm in the shape of a circle on the acrylic FRP substrate 1 of a dimension suitably, as shown in drawing 1, and the mussel A of 3cm of ** length is mostly fixed in the center horizontally, and it investigates [that] where the adhesion (implantation) location of Byssus a comes from this mussel. In addition, a mussel is a typical aquatic organism used by carrying out an adhesion trial together with acorn shells, and this living thing was adopted as the experiment by the reasons of being easy to obtain objective data by that it is easy to adhere to a sea structure, and counting the number of a byssus in a table test.

[0041] And the piece of rubber with a thickness of 1 or about 2mm is placed between the center sections in which the antisticking ingredient M was applied like direct or this experiment by the concrete technique which fixes Mussel A, it fixes a mussel with an instantaneous adhesive etc., places it into a seawater tub about one week, and observes the implantation situation of the byssus. Becoming clear by this is that the byssus of a mussel has evaded the antisticking ingredient M clearly, if it is in the condition that a byssus is further extended on the outside acrylic FRP substrate 1 over the antisticking ingredient M, and the thing of the byssus which came out to the exterior of an antisticking ingredient to the number of the grown-up byssuses for which the antisticking effectiveness is acquired becomes clear, so that (%) is comparatively large. Except an example 8 and 9, such a test set the measurement size to 2, and if it was in examples 8 and 9 and each example of a comparison, it performed the measurement size as 3.

[0042] A beaker test is also a thing which raises the precision of an effectiveness check and to perform for accumulating. Moreover, this trial technique As shown in drawing 2, the above-mentioned antisticking ingredient M is suitably applied all over the inside of magnitude 2, for example, a 300 cc beaker. It observed whether about 280 cc of seawater is filled after desiccation, Mussel A would be supplied into it, it would place into an one-week beaker, and the byssus from this mussel would adhere to any of a beaker inside they are (implantation). The judgment of the antisticking effectiveness in this trial considers as those with effectiveness, when a shellfish does not die or a byssus is not taken out, it takes out a byssus, and is made to adhere to the base thru/or side face of a beaker. When **** was being fixed, it judged that he had no effectiveness, and it carried out by preparing 2 beakers about each example.

[0043] Furthermore, since a plate test and a beaker test are trials in a laboratory, a sea test carries out only about examples 5, 10, and 11 as a more nearly actually near test, the approach applies an antisticking coating to the ship's bottom of ****, leaves it all over the sea for one month, and the adhesion situation of an alga is observed.

[0044] Furthermore, a substrate adhesion test prepares a 10cmx35cmx3mm vinyl chloride plate, and applies said each antisticking ingredient to this first again. And it was left attached in a quaywall inside the bay, as fixed so that it might rank with the metallic ornaments which prepared separately the vinyl chloride plate to which each antisticking ingredient was applied horizontally one by one, and **** was attached under the metallic ornaments, the rope was attached up and the whole vinyl chloride plate has always sunk all over seawater, it pulled up out of the sea for every fixed period, the adhesion condition of the seaweed to a vinyl chloride plate was viewed, and it observed. Such a test sets a measurement size to 2, and is performed from July of summer to August.

[0045]

[Effect of the Invention] The result of the plate test of the example 1-3 of a comparison corresponding to this is shown in Table 1 and Table 2 at examples 1-5 and an example 8 - 12 lists, respectively, and, similarly the result of a beaker test is shown in Table 3. Moreover, the result of the substrate adhesion test of examples 6 and 7 and the examples 4 and 5 of a comparison corresponding to this is shown in Table 4.

[0046]

[Table 1]

プレート テスト	サンプル 1		サンプル 2	
実施例 1	23 / 23	100%	41 / 44	93%
実施例 2	足系3本出すが、自分の殻に付着		足系11本出すが自分の殻に付着	
実施例 3	足系出さない		足系4本出すが自分の殻に付着	
実施例 4	足系2本出すが、自分の殻に付着		貝 死ぬ	
実施例 5	足系出さない		足系出さない	
実施例 10	足系出さない		貝 死ぬ	
実施例 11	足系出さない		足系出さない	
実施例 12	足系出さない		足系出さない	
	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3	
実施例 8	足系出さない	足系出さない	足系出さない	
実施例 9	足系出さない	93 / 93 100%	56 / 56 100%	

※表中の分数の分母はムラサキイガイの着床した総足系数を表し、分子はそのうち直径5cmの塗布面の外側に伸びて着床した足系数を表す。

[0047]

[Table 2]

プレート テスト	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
比較例 1	10 / 35 29%	12 / 41 29%	10 / 37 27%
比較例 2	13 / 58 22%	14 / 39 36%	16 / 47 4%
比較例 3	13 / 49 27%	13 / 45 29%	27 / 91 30%

※表中の分数の分母はムラサキイガイの着床した総足系数を表し、分子はそのうち直径5 cmの塗布面の外側に伸びて着床した足系数を表す。

[0048]

[Table 3]

ビーカー テスト	サンプル 1	サンプル 2
実施例 1	足糸29本を出し側面に付着	足糸15本を出し底面に付着
実施例 2	足糸出さない	足糸出さない
実施例 3	足糸出さない	足糸出さない
実施例 4	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 5	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 8	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 9	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 10	貝 死ぬ	貝 死ぬ
実施例 11	貝 死ぬ	足糸出さない
実施例 12	貝 死ぬ	貝 死ぬ

[0049]

[Table 4]

基板付着 テスト	実施例 6	実施例 7	比較例 4	比較例 5
0 日	0 %	0 %	0 %	0 %
7 日	5 %	1 0 %	0 %	5 %
1 4 日	5 0 %	4 0 %	6 0 %	5 0 %
2 1 日	6 0 %	7 0 %	1 0 0 %	8 0 %
2 8 日	8 0 %	9 0 %	1 0 0 %	1 0 0 %

[0050] If it is in an example 1 according to this, by the plate test, a sample 1 among the total number of byssuses 23 23 Although 41 were lengthening the byssus among the total number of byssuses 44 on the outside of the spreading side which is the diameter of 5cm, respectively, the sample 2 was an average of 97% of rate of evasion, and the sample 1 took out three byssuses if it was in the example 2 Making all adhere to one's **, the sample 2 made all byssus 11 adhere to one's **, and the rate of evasion was 100%.

[0051] Moreover, if it is in an example 3, a sample 1 does not take out a byssus, but although the sample 2 took out four byssuses, all are made to adhere to one's **. If the rate of evasion was in 100% and an example 4, although the sample 1 took out two byssuses, all are made to adhere to one's **. On the other hand, if the rate of evasion had 100% of samples 2 in the example 5 further by a shellfish dying, a sample 1 and a sample 2 did not take out a byssus at all, but the rate of evasion was also judged to be 100%. Furthermore, neither of the samples took out the byssus with the example 8, but in the example 9, the sample 1 did not take out a byssus, but other samples took out the byssus, each-other gap was also made to adhere to the outside of a coating spreading side, and the rate of evasion was 100% in any example.

[0052] Furthermore, it was the result of a sample 1 and a sample 2 not taking out a byssus at all, if a sample 1 does not take out a byssus if it is in an example 10, but, as for a sample 2, a shellfish dies and the rate of the evasion is in 100% and an example 11, and, as for the rate of the evasion, a sample 1 and a sample 2 not taking out a byssus with 100% and an example 12 at all, but saying too that the rate of the evasion is 100%.

[0053] In what mixed in the coating what made ** of the oyster indicated by JP,53-102340,A as an example 1 of a comparison the shape of fine particles On the other hand, an average of 28%, In what mixed the capsici fructus of the example 2 of a comparison in the coating An average of 31%, Since it was in the situation of 28% of **** in the coating (AKURIDIKKU A-198-XB by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. was used in fact) which does not contain the antifouling component of the example 3 of a comparison, in the comparison with this, the remarkable effectiveness of each above-mentioned example was checked. Two reagents incidentally mentioned as an example of a comparison are pointed

out as what already has the prevention effectiveness in other reference etc.

[0054] Moreover, the evasion effectiveness was checked also in the salt which consists of not only a sodium chloride but an example 10 and the cation dissolved all over other seawater so that it may see at the result of the plate test of 11, and an anion.

[0055] Furthermore, what covered the sodium chloride with the oil component shows a little high evasion effectiveness compared with what is not covered with the oil component shown in an example 1, and improvement in the equivalent evasion effectiveness and its durability was expected at least so that it might see at the result of the plate test of an example 12.

[0056] On the other hand, if it was in the example 1 of this invention as a beaker test showed to Table 3, took out 29 byssuses, adhesion and a sample 2 took out 15 byssuses to the side face, and the sample 1 was made to adhere to a beaker base, and had no effectiveness as a judgment. moreover, if it was in the example 2, a sample 1 and a sample 2 did not take out a byssus, and a sample 1 and a sample 2 did not take out a byssus in the example 3, either, but the judgment in both the examples was effective and came out. furthermore, if it was in the example 5, the shellfish died, both judgments were effective and the sample 1 and the sample 2 came out of them. Furthermore, in which sample, the shellfish has died of an example 8 and an example 9.

[0057] Furthermore, in the example 10 and the example 12, in the sample 1 and the sample 2, the shellfish died of the example 11 by a shellfish dying, and the sample 1 was a judgment called those with the evasion effectiveness in any [the result that a sample 2 does not take out a byssus to] example again.

[0058] Thus, also in the beaker test, the evasion effectiveness was checked in all the examples except an example 1 synthetically like the plate test. Furthermore, it was checked also for the practical test that the difference has come out in the adhesion situation of an alga clearly in the part with ** of each coating and the part with non-** also in the performed sea test about examples 5, 10, and 11, and there is the antisticking effectiveness.

[0059] Next, if it was in the example 6 and example 7 which put in the repellent other than a sodium chloride, even if about one month passed, it is not covered by seaweed to the whole surface, the example 4 of a comparison and the example 5 of a comparison will be completely covered both 100% to having been in the comparatively good condition, and it was admitted that the evasion effectiveness was stronger than the antisticking ingredient of others [examples / 6 and 7 / of this invention]. Moreover, both the examples of the adhesion situation under test implementation were also better than the example of a comparison. Furthermore, the evasion effectiveness of the coating of such a configuration is checked also by the plate test of the examples 8 and 9 which put in other repellent, and the beaker test. In addition, this invention person has attained to the check as that in which the tannin and the sodium chloride which were raised as an example of a comparison already have the antisticking effectiveness alone in itself.

[0060] Thus, it is considered to originate in presenting the condition of breaking the steady state of a nature that there is the antisticking effectiveness though it is the main matter which constitutes seawater, such as a sodium chloride and potassium chloride. For example, also in a nature, although this reverse operation is seemed, it hears also from fish coming for dropping about a parasite, and is found near the mouth of a river a river flows into the sea.

[0061] And when other repellents are included collectively, the antisticking effectiveness of itself was demonstrated, or it acted on salts, such as a sodium chloride, and multiplication-effectiveness is produced, or he carries out adjusting the rate of dissolution of salts, such as a sodium chloride, etc., and it is thought by a salt or repellent independent, such as a sodium chloride, again that the antisticking effectiveness which is not acquired will be demonstrated synthetically.

[0062] In addition, if a repellent is originally independent, even if it is matter with which the antisticking effectiveness is accepted, when it dries and obtains, for example from a mixed water solution with a sodium chloride etc., it must not be matter with which the antisticking effectiveness of itself is barred. Incidentally, in the example 4 of a comparison, the catechol for which the tannic acid reacted to with the sodium chloride, or oxidation etc. was carried out with heating in the case of desiccation, and *****

used the original antisticking effectiveness in the example 9 as having died out is the example the evasion effectiveness was accepted to be, though it is a kind of the same tannin. Therefore, a repellent needs to choose the matter which acts as the multiplication target of the effectiveness of salts which consist of sea dissolved ion, such as a sodium chloride.

[0063] Moreover, the sodium chloride dissolved all over the sea is the most familiar, and since it is the ingredient obtained very cheaply by there being no problem of environmental pollution though elution of this is carried out since it originally exists in the ocean itself in large quantities, and since a ***** slack thing will be eluted if effect of [to a sea aquatic life] is also carried out from the whole amount of dissolutions, it can manufacture by low cost. In addition, as a ship bottom paint, when the particle size of salts, such as a sodium chloride and potassium chloride, is large, since it becomes NAV resistance, a thing with a fine particle size is desirable, and it is good to carry out surface treatment of them by the silane coupling agent, a silicone oil, etc., and to raise the durability of effectiveness, and the smooth nature of the painted surface.

[0064] Moreover, after making fiber, such as the shape of yarn or a sheet, absorb the water solution of salts, such as a sodium chloride, or a this and a water-soluble repellent, even if it dries and forms a paint film in common coatings on it after that, in short in the semantics arranged so that it can be eluted from the paint film of a coating, this invention is going to just plan salts, such as a sodium chloride, or this and a repellent.

[0065] Moreover, in short in the semantics arranged so that it can be eluted from the paint film of a coating, it be going to just consider the desiccation solid-state from the mixed water solution of a sodium chloride and a water-soluble repellent, even if it dry and form a paint film in common coatings on it after that, after making it absorb the mixed water solution of a sodium chloride and a water-soluble repellent for fiber, such as the shape of yarn or a sheet, to combine the repellent of still others and to make it contain as the schedule of this invention. Moreover, what [not only] also mentioned the repellent as the above-mentioned example but natural various things can be used.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The antisticking ingredient of the aquatic organism characterized by containing the salt which consists of the cation dissolved all over seawater, and an anion as a part of coating component.

[Claim 2] The antisticking ingredient of the aquatic organism characterized by containing the salt and other repellents which consist of the cation dissolved all over seawater, and an anion as a part of coating component.

[Claim 3] The salt which consists of the cation dissolved all over said seawater and an anion is the antisticking ingredient of the aquatic organism according to claim 1 or 2 characterized by being a sodium chloride.

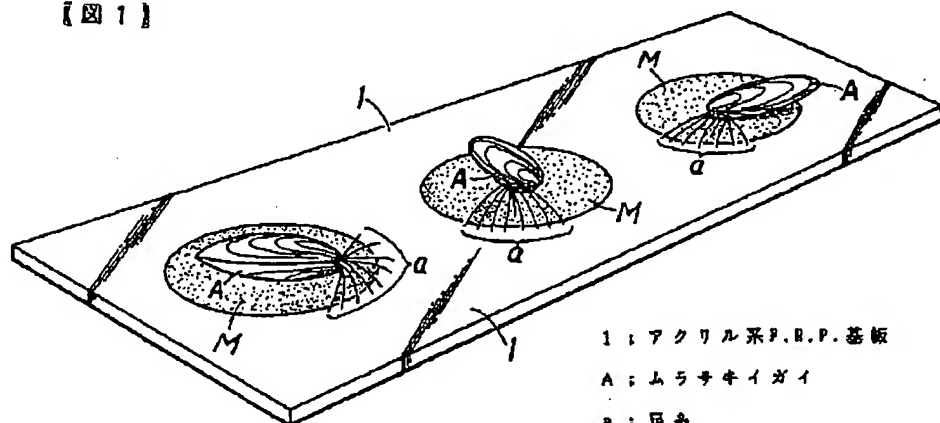
[Claim 4] The salt which consists of the cation dissolved all over said seawater and an anion is the antisticking ingredient of the aquatic organism according to claim 1 or 2 characterized by being potassium chloride.

[Claim 5] The salt which consists of the cation dissolved all over said seawater and an anion is the antisticking ingredient of the aquatic organism according to claim 1 or 2 characterized by being magnesium sulfate.

[Claim 6] The antisticking ingredient of the aquatic organism according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by containing what covered with the oil component the salt and/or repellent which consist of the cation dissolved all over said seawater, and an anion as a part of coating component.

[Translation done.]

【図 1】



1 : アクリル系P.R.P.基板

A : ムラサキイガイ

a : 足糸

M : 付着防止材料

[Translation done.]